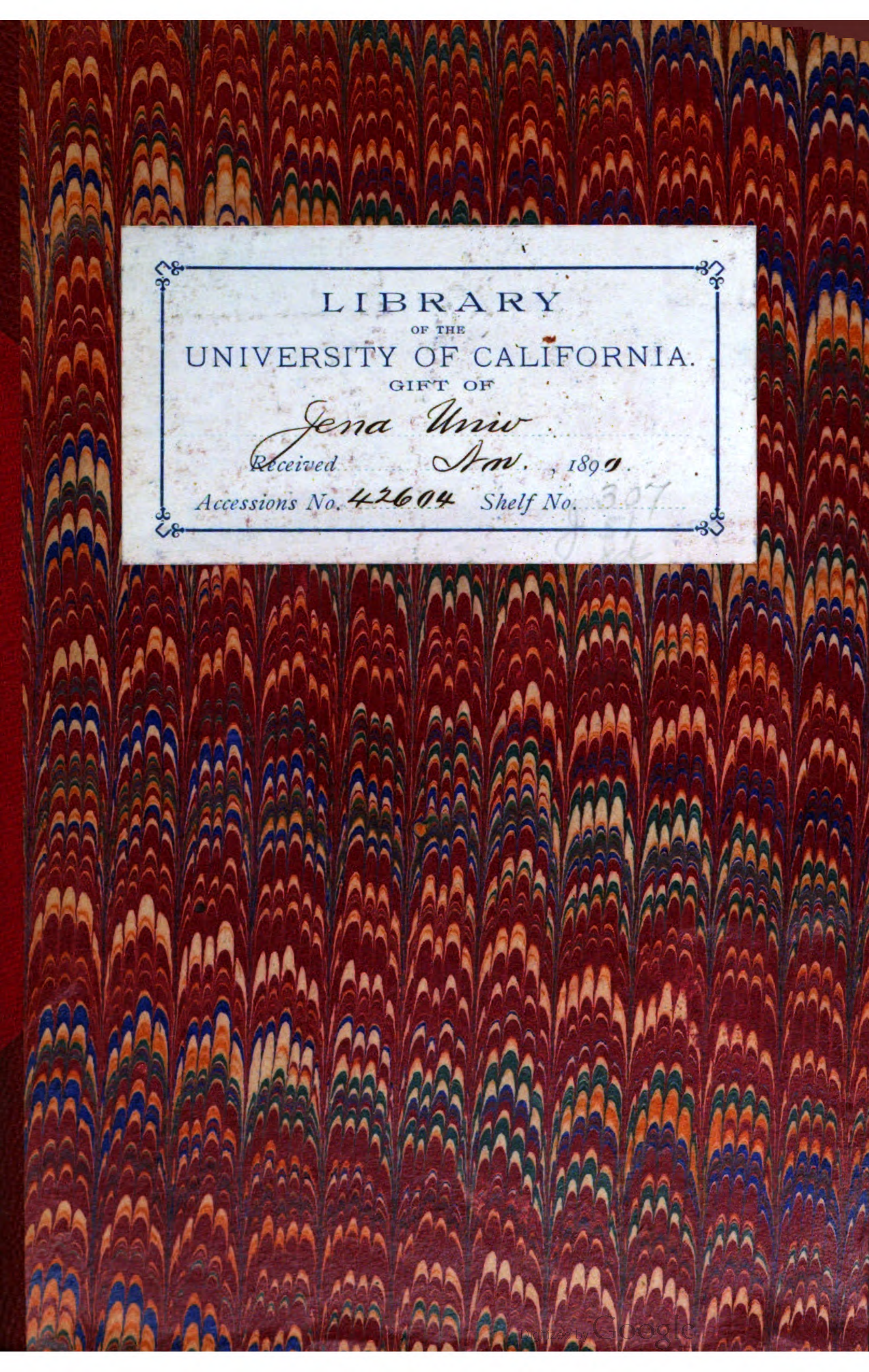




no. 4

DIE THOMASSCHLACKE

IHRE

ANALYSE UND VERWERTUNG

ZU

LANDWIRTSCHAFTLICHEN ZWECKEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT
JENA

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

RICHARD ARENS

AUS SAWADDEN O.-PR.

WIESBADEN.

L. SCHELLENBERG'SCHE HOF-BUCHDRUCKEREI.

1886.

SEINEM BRUDER

DEM PRAKTISCHEN ARZT

DR. MED. MAX ARENS

IN LIEBE GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Die Thomasschlacke, ihre Analyse und Verwertung zu landwirtschaftlichen Zwecken.

Die Thomasschlacke, ein Nebenprodukt der Entphosphorung des Eisens durch den nach dem Erfinder benannten Thomas Frischprozess[1]), bildet eine grauschwarze, amorphe Masse, die beim Zerkleinern und Pulverisieren eine ins Bräunliche spielende Farbe zeigt. Jedoch ist das Aussehen der Schlacke höchst verschiedenartig, bald ist sie eine feste, äusserst spröde, bald eine leicht zerbrechliche poröse Masse. Wird sie in festem Zustande auf die Halde gefahren, so zerfällt sie dort allmählich, da sich der Kalk durch die Feuchtigkeit der Luft löscht und die Masse auseinandertreibt.

Zerkleinert man die Masse, so findet man kleine rote Stückchen von Eisenoxyd, ferner Kalkstückchen und Kieselsteinchen, dann auch blaue durchscheinende Krystalle. Es sind Kalksilicat-Phosphate[2]), die wie Zähne reihenweise nebeneinanderstehen und eine Länge von 10—15 mm besitzen. Innerhalb derselben finden sich noch kleine, schwarze, nadelförmige, eisenhaltige Einschlüsse, die vom Magneten angezogen werden.

---

[1]) Sidney Gilchrist Thomas aus Battersea in Surrey. Patent vom 10. April 1879 auf „das Nachblasen nach vollendeter Entkohlung in Verbindung mit Zusatz basischer Substanzen, durch welche eine erdbasische Schlacke erzeugt wird bei der Entphosphorung des Eisens in einer mit basischem Futter versehenen Bessemer Birne".

[2]) Untersuchungen von Ad. Carnot und Richard. Compt. rend. **97**, 316.



Die Analyse der blauen ausgesuchten und mit Salpetersäure aufgeschlossenen Krystalle ergab folgendes Resultat:

Phosphorsäure	29,65
Kieselsäure	12,42
Thonerde	2,76
Kalk	53,20
Magnesia	Spur
Eisenoxydul	1,80
Eisenoxyd	Spur
	99,83

Die Zahlen entsprechen genau der Formel $8(P_2O_5, 3CaO) + 8SiO_2Al_2O_3FeO,12CaO$.

Die Zusammensetzung der Krystalle ist also die eines Kalksilicat-Phosphates mit kleinen Mengen von Fe und Al. Ersetzt man letztere durch äquivalente Mengen von Kalk, so erhält man die einfache Formel P_2O_5, SiO_25CaO oder $P_2O_53CaO + SiO_22CaO$.

Die Zusammensetzung der krystallinischen Schlacke ist sehr verschieden und zeigt an jeder Stelle eine andere Zusammensetzung. Die krystallinische Schlacke unterscheidet sich von der Zusammensetzung der blauen Krystalle besonders durch ihren geringen Gehalt an P_2O_5 und einen beträchtlichen Mehrgehalt an Eisen und Mangan.

Man beobachtet auch darin Schwefel in der Form von Sulfat und Sulfid. Demnach ist die allgemeine Analogie gross genug, um aus der Analyse, wie aus der mikroskopischen Prüfung zu schliessen, dass die Schlacke von der durchscheinenden Masse durchdrungen ist. Die mineralogische Prüfung der Krystalle ergab, dass sie zum orthorhombischen Systeme gehören und Winkel von 113°, 10′ besitzen.

Krystallisation von Kalksilicat mit Phosphat war bisher noch nicht beobachtet worden, denn Hypochlorit wie Sordawalit sind nur amorphe und nur unregelmässige Mischungen, Eulytin und Atelestit sind Wismutsilicate mit nur 2 %

P_2O_5. In den beschriebenen Krystallen sind dagegen P_2O_5 und SiO_2 in äquivalenten Mengen vorhanden. Hautefeuille und Margottet[1]) nennen die Verbindung Phosphorsilicate entsprechend der Formel $P_2O_5SiO_2$.

Das Material von Thomasschlacken, das ich zu meinen praktischen Arbeiten verwendete, bestand im ganzen aus acht Proben, hiervon hatte ich zwei aus den Eisenwerken „Dortmunder Union“ erhalten, desgleichen zwei von der „Phönix-Hütte“ in Laar und vier Proben von den „Rheinischen Stahlwerken“ in Ruhrort.

Von diesen acht Proben waren vier bereits gepulvert und vier fest. Während man bei den feinen Proben dem Äusseren nach keinen zu grossen Unterschied wahrnehmen konnte, zeigten die festen Proben grosse Verschiedenheit. Zwei derselben waren sehr hart, hatten das Aussehen von Phosphoriten und liessen sich sehr schwer zerkleinern, die anderen beiden Proben zeigten das Aussehen einer Schlacke. Die amorphe, durchlöcherte Masse war teils bröckelig, teils spröde und liess sich sehr leicht zerkleinern.

Zunächst machte ich Löslichkeitsversuche und verfuhr dabei auf folgende Weise: Aus jeder Probe No. 1a fein und b grob, von der a die fein erhaltene, b die von mir gepulverte Probe bezeichnet, desgleichen von No. 2a und b, No. 3a und b, No. 4a und b wurden von jeder Probe ca. 100 g herausgenommen, tüchtig gemischt und durch ein Cementsieb, welches 5000 Öffnungen auf einen □-cm enthält, gesiebt. Von der gesiebten Masse wurden 5 g abgewogen und in einen Zwei-Literkolben gebracht. Den Kolben füllte ich sodann mit durch Kohlensäure gesättigtem Wasser bis zur Marke auf und digerierte 12 Stunden lang unter häufigem Umschütteln. Sodann filtrierte ich auf ein gewogenes Filter ab, wusch mit reinem Wasser nach bis die saure Reaktion verschwunden war, trocknete den

[1]) Compt. rend. 96, 1052.

ungelösten Teil der Schlacke bei 100° und wog. Ich erhielt folgendes Resultat: Gewogene Menge im Durchschnitt

Substanz	5,0030 g
Nach dem Behandeln . .	4,7194 »
	0,1836 g

Es hatten sich also gelöst 5,67 %. In Lösung waren gegangen Kalk, Eisen, Thonerde, Phosphorsäure, Spuren Magnesia, Kali und Natron.

Die gesiebten Proben wurden nun gepulvert und wiederum 5 g der Substanz wie vorher mit kohlensäurehaltigem Wasser 12 Stunden digeriert und auf ein gewogenes Filter gebracht. Der Durchschnitt ergab hierbei folgende Resultate

Substanz	5,0017 %
Nach der Behandlung .	4,5241 »
	0,4776 %

Mithin ergiebt die Wägung, dass sich 9,55 % gelöst hatten.

Um nun die in Lösung gegangene P_2O_5 zu konstatieren, wurden zunächst Gesammtphosphorsäure-Bestimmungen ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde aus je einer Probe ein Durchschnitt genommen, fein im Achatmörser gerieben, hiervon 0,5 g abgewogen, mit HCl aufgeschlossen, durch Eindampfen die Kieselsäure abgeschieden, dieselbe abfiltriert, mit Salpetersäure abgedampft, in ein Becherglas gebracht und mit molybdänsaurem Ammon gefällt. Der sogenannte Sonnenscheinsche Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure neutralisiert und mit Magnesiamixtur gefällt. Der Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia wurde nach 12 Stunden abfiltriert, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Angewandte Substanz . .	0,5189 %
Gewogene $Mg_2P_2O_7$ . . .	0,2218 »

$= 27,34$ % P_2O_5.

Hierauf wurden die ausgewaschenen Schlacken sammt dem Filter verascht, dann mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen und wie vorher die Kieselsäure abgeschieden, das Filtrat auf 500 ccm gebracht und 50 ccm nach der vorher näher beschriebenen Molybdänmethode behandelt. In dem gröberen Material wurden gewogen 1,5280 $Mg_2P_2O_7$ = 21,60 % P_2O_5, in dem gepulverten wurden gewogen 1,4720 = 19,94 % P_2O_5.

Ziehen wir die gefundenen Prozente von P_2O_5 von der Gesammtmenge ab, so erhalten wir im

groben Material 27,34 — 21,60 = 5,74 % gelöste P_2O_5,
feinen Material 27,34 — 19,94 = 7,40 % gelöste P_2O_5.

Da bei der Wertbestimmung von Düngemitteln die in Citronensäure lösliche P_2O_5 eine grosse Rolle spielt, so machte ich auch nach dieser Richtung hin Löslichkeitsversuche. Ich bediente mich dabei der mit Citronensäure versetzten Lösung von Ammoniumcitrat, wie sie P. Wagner zur Bestimmung der „löslichen" Phosphorsäure empfohlen hat. Ich gebrauchte demgemäss eine Ammoncitrat-Lösung, die folgendermassen zusammengesetzt wurde: 150 g reine krystallisierte Citronensäure wurden in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert, hierauf noch 10 g Citronensäure hinzugefügt; diese Lösung wurde in 1 Literkolben gespült, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und dann mit 5 Liter Wasser verdünnt.

Darauf digerierte ich je 5 g der gesiebten und je 5 g der gepulverten Proben mit je 2 Liter dieser Lösung 12 Stunden lang. Hierauf wurde auf gewogene Filter abfiltriert, mit Wasser auf saure Reaktion ausgewaschen, getrocknet bei 100° und gewogen. Die Resultate waren folgende im Mittel:

Angewandte Substanz . .	5,0039 g
Nach der Behandlung . .	2,9600 »

Es ergiebt sich hieraus für die gesiebte Substanz eine Differenz von 2,0439 g = 40,85 %. Die feine gepulverte Substanz zeigte noch eine weit grössere Abnahme:

Angewandte Substanz	. .	5,0039 %
Nach dem Behandeln	. .	1,6802 »
also die Differenz	. .	3,3237 % = 66,42 %.

Die mit citronensaurem Ammoniak behandelten Rückstände wurden nun ebenfalls mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen, die Kieselsäure abgeschieden, auf 250 ccm gebracht und 100 ccm mit molybdänsaurem Ammon gefällt.

Aus nachstehendem Resultat für die gesiebte Probe ersehen wir, dass sich eine weit grössere Menge von P_2O_5 gelöst hatte.

Substanz . . . . 2,9600 %,
gewogene $Mg_2P_2O_7$ 100 ccm = 0,0232 % in 250 ccm = 5,8000 % = 19,59 % P_2O_5. Die Gesammt-P_2O_5 = 27,34 — 19,59 % = 7,74 % gelöste P_2O_5.

Nachdem ich an einigen genauer beschriebenen Beispielen den gemachten Versuch näher besprochen, gebe ich jetzt eine Tabelle, die wohl eine Übersicht über die Löslichkeit der P_2O_5 in den Schlacken erleichtern dürfte.

Löslichkeitsverhältnisse in kohlensäurehaltigem Wasser.

I.

No. a) grob, b) fein.		Gewogene Substanz für Gesammt-P_2O_5.	Gewogene $Mg_2P_2O_7$.	Gesammt-P_2O_5 in Prozenten.	Gewogene Substanz nach d. Behandlung mit der CO_2-haltigen H_2O.	Gewogene $Mg_2P_2O_7$.	Gefundene P_2O_5.	Differenz zwischen Gesammt- und gewogener P_2O_5 = gelöste P_2O_5.
No. 1	a	0,5189	0,2218	27,34	4,5241	1,5280	21,60	5,74
	b	0,5189	0,2218	27,34	4,7194	1,4720	19,94	7,40
No. 2	a	0,8160	0,1622	12,71	3,9127	0,4713	7,72	4,99
	b	0,8160	0,1622	12,71	5,0028	0,4610	5,89	6,82
No. 3	a	0,4447	0,1416	20,37	5,6130	1,3830	15,73	4,64
	b	0,4447	0,1416	20,37	4,1620	0,8828	13,33	7,04
No. 4	a	0,5688	0,1630	18,32	5,8373	1,2830	14,05	4,27
	b	0,5688	0,1630	18,32	5,4630	0,9914	11,60	6,72

Wir ersehen auch aus dieser Tabelle I, dass der Feinheitsgrad von grossem Einfluss auf die Löslichkeit der P_2O_5 in den Schlacken ist. Von anderer Seite wurden Löslichkeitsversuche mit anderen Lösungsmitteln gemacht, so z. B. mit Essigsäure, die aber meiner Auffassung nach nicht angewendet werden kann, da Essigsäure auf Kalkphosphat sehr stark, dagegen auf Eisenphosphat fast gar nicht einwirkt. Wie aus Tabelle II ersichtlich, steigert sich die Löslichkeit der P_2O_5 von 1 bis auf 2% bei gesiebtem und gepulvertem Material. Die Verschiedenheit liegt zunächst an der Verschiedenheit der Probenahme, die bei so eigenartigem Material sehr schwierig ist und sodann auch an dem Kalkgehalt. Wir haben nicht allein mit phosphorsaurem Kalk, sondern auch mit phosphorsaurem Eisen zu thun, je weniger von letzterem vorhanden und je mehr P_2O_5 an Kalk gebunden ist, desto mehr P_2O_5 werden wir in Lösung erhalten.

Löslichkeits-Verhältnisse

in einer Lösung von citronensaurem Ammon freie Citronensäure enthaltend.

II.

No.		Gesammt-Phosphorsäure nach Tabelle I.	Gewogene Substanz nach der Behandlung mit citronensaurem Ammon.	Gewogene $Mg_2P_2O_7$.	Gefundene P_2O_5.	Gelöste P_2O_5.
No. 1	a	27,34	1,0526	0,3200	19,45	7,89
	b	27,34	1,6802	0,4231	16,12	11,22
No. 2	a	12,71	1,9600	0,1804	5,98	6,82
	b	12,71	1,4800	0,0406	2,75	9,96
No. 3	a	20,37	1,5030	0,2875	12,23	8,14
	b	20,37	1,2024	0,1874	9,97	10,40
No. 4	a	18,32	0,9852	0,1662	10,79	7,53
	b	18,32	1,7920	0,2100	7,50	10,82

Wir kommen nun zur Gesammtanalyse der Thomasschlacke.

Die verschiedenartigste Zusammensetzung sowohl in qualitativer wie quantitativer Hinsicht machen die Analyse beschwerlich und erfordert sie die genaueste Arbeit. Da schon bei Anwendung verschiedener Methoden andere Resultate erzielt werden, will ich den Gang, den ich eingeschlagen habe, genau mitteilen, da ich nur bei diesem Gange zu endgültigem Resultate gelangte.

Die Probenahme geschah auf folgende Weise. Feste und gepulverte Probe wurde in eisernem Mörser zerstampft bis sie eine Korngrösse von 0,4—0,5 mm hatte. Darauf wurde die Probe ca. 500 g in eine grosse Porzellanschale gebracht und mit einem Kartenblatte tüchtig gemischt. Diese gut gemischte Probe wurde dann durch ein grobes Sieb gesiebt, dieses gesiebte Material nochmals durch ein 5000-Maschensieb gesiebt und dann im Achatmörser zu staubfeinem unfühlbarem Pulver verrieben.

Die gepulverte Substanz wird in ein grosses gutverschlossenes Gefäss gebracht und beim Füllen von Wägeröhrchen nicht lange geöffnet, da sich durch die Kohlensäure der Luft und die Feuchtigkeit der Laboratoriumsräume die Substanz leicht verändert.

Zunächst bestimmt man die Feuchtigkeit und zwar so, dass man die Substanz in Wägegläschen bringt und sie bis zum konstanten Gewicht bei 100° C. trocknet und aus dem Gewichtsverlust direkt das Wasser berechnet. Es ergaben die Proben folgende Feuchtigkeitsprozente.

Feuchtigkeits-Bestimmung.

Probe.	Gewogene Substanz.	Trocken-Verlust.	Prozente.
1.	2,7954	0,0304	1,084
2.	2,7365	0,0181	0,661
3.	3,2011	0,0193	0,602
4.	3,0010	0,0912	3,030

Dann begann ich mit der Gesammtanalyse, der jedesmal eine genau qualitative Analyse voranging.

5 g der Substanz wurden in einem Erlenmeyerschen Kölbchen mit HCl so lange in der Wärme behandelt, bis sich alles ausser der Kieselsäure und Kohle gelöst hatte. Sodann spülte ich Flüssigkeit und Bodensatz in eine Schale, spülte mit heissem Wasser das Kölbchen 4—5 mal nach, um alle anhaftende Kieselsäure herauszubringen und dampfte zur Trockne ein.

Die trockene Substanz verrieb ich mit dem Pistill, nahm nochmals mit Wasser und HCl auf, dampfte wieder ein, nahm mit heissem Wasser auf und filtrierte die auf diese Weise abgeschiedene Kieselsäure ab. Dieselbe wusch ich mit heissem Wasser aus, veraschte das noch nasse Filter im Platintiegel und wog.

Erscheint die Kieselsäure, wie es bei einigen Proben der Fall war, nicht rein weiss, sondern grau, so schmilzt man sie mit etwas Salpeter und kohlensaurem Natron, löst mit Salzsäure auf, dampft in einer Schale ein und scheidet noch einmal ab. Diese abgeschiedene Kieselsäure zeigt noch gewöhnlich eine kleine Rosafärbung und muss dann, nachdem sie gewogen ist, mit Flusssäure und Schwefelsäure verflüchtigt werden. Der Rückstand von Eisen wird abgezogen, nachdem noch eine Korrektur, welche sich auf den Eisengehalt der Flusssäure bezieht, angebracht ist [1]).

Die von der Kieselsäure abfiltrierten Flüssigkeiten vereinigte ich, verdünnte sie mit Wasser und leitete dann unter

[1]) **Kieselsäure-Bestimmung.**

Probe.	Gewogene Substanz.	Gewogene Kieselsäure.	Prozente.
1.	4,0300	0,2613	5,930
2.	4,2846	0,1821	4,250
3.	5,1897	0,1088	2,096
4.	5,0010	0,3150	6,299

Erwärmen bis auf 60°—70° C. 6 Stunden lang H_2S ein; den fein verteilten Niederschlag, der der qualitativen Analyse gemäss teils aus Antimon, teils aus Kupfer bestand, liess ich 12 Stunden in der Kälte absitzen, filtrierte ihn ab, wusch ihn auf saure Reaktion aus und brachte das noch nasse Filter sammt Niederschlag in ein kleines Schälchen. Darauf breitete ich den Filter aus, bestreute ihn mit einer kleinen Menge von reinem Schwefel und befeuchtete ihn dann mit 5 ccm Schwefelkalium, brachte die Schälchen auf heisse Wasserbäder und erwärmte 10 Minuten lang. Das gelöste Antimon fällte ich dann wieder mit HCl aus, filtrierte den Niederschlag ab, wusch ihn mit H_2O nach und löste ihn abermals in Bromsalzsäure. Darauf entfernte ich das Brom durch Ammoniak, säuerte mit HCl an und leitete abermals H_2S ein. Der sich jetzt bildende Niederschlag wurde filtriert, mit Kalilauge gelöst, die Kalilauge durch Chloreinleiten zerstört, das Cl durch Kochen unter Zusatz von HCl verjagt und dann kurze Zeit H_2S eingeleitet. Den feinen Niederschlag von Sb_2S_5 brachte ich auf ein bei 100° gewogenes Filter, wusch ihn abwechselnd 4 mal mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff aus, trocknete ihn dann bei 100° und wog.

Antimon-Bestimmung.

Probe.	Gewogene Substanz.	Gewogenes Schwefel-Antimon.	Prozente.
1.	4,4030	0,0046	0,063
2.	4,2846	0,0107	0,151
3.	5,1897	0,—	0,—
4.	5,0010	0,—	0,—

Da sich bei zwei Proben der erste Niederschlag mit H_2S in Schwefelkalium nicht löste und die qualitative Prüfung Cu ergab, so verfuhr ich zur Bestimmung des Kupfers in der Weise, dass ich den in Schwefelkalium unlöslichen Teil in

Salpetersäure löste, mit kohlensaurem Natron und Cyankalium versetzte. Darauf verjagte ich die Blausäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Tropfen HCl und NO_3H und leitete H_2S ein. Das Kupfer wurde sodann als CuS auf ein getrocknetes Filter gebracht und gewogen.

Kupfer-Bestimmung.

Probe.	Gewogene Substanz.	Gewogenes CuS.	Prozente CuO.
1.	—	—	—
2.	—	—	—
3.	5,1897	Spur	Spur
4.	5,0010	0,0053	0,095

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage wurde eingedampft, um allen H_2S zu verjagen auf 500 ccm gebracht und das Eisen volumetrisch bestimmt. Zu diesem Zwecke pipettierte ich 50 ccm ab, brachte dieselben in ein Kölbchen und führte zunächst alles Eisen in Oxyd über durch Zusatz von $KClO_3$. Nachdem ich einen Tropfen mit Ferrycyankalium geprüft hatte und alles Eisen oxydiert war, verjagte ich alles Chlor durch Kochen unter Zusatz von 4—5 ccm HCl und titrierte dann mit Zinnchlorür-Lösung, die auf Normal-Eisenlösung vorher eingestellt war.

Eisen-Bestimmung.

Probe.	Angewandte Substanz.	Titerstellung 50 ccm = 0,5 Fe.	Titriertes Zinnchlorür in ccm auf 100 ccm der Lösung.	Gefundenes Fe.	Prozente Fe_2O_3.
1.	4,4030	18,25 $ZnCl_2$ auf 50 ccm Normal-Fe-Lösung	4,07	12,66	18,085
2.	4,2846		5,02	16,05	22,929
3.	5,1897		3,84	10,14	14,500
4.	5,0010		3,40	9,31	13,300

Um die Thonerde zu bestimmen, wurden weitere 50 ccm pipettiert, in eine Porzellanschale gebracht und mit Essigsäure angesäuert. Hierauf zum Sieden erhitzt, mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und alles Eisen und Thonerde als phosphorsauere Salze gefällt. Nachdem die gefundene Eisenmenge auf phosphorsaures Eisen umgerechnet war, wurde dasselbe von dieser Gesammtmenge der Thonerde und Eisenphosphate abgezogen und dann die aus der Differenz bestimmte phosphorsaure Thonerde auf Thonerde umgerechnet.

Thonerde-Bestimmung.

Probe.	Gewogene Substanz.	Gewogene $Al_2O_3PO_5$ + $Fe_2O_3PO_5$ 50 ccm.	Prozente von $Al_2O_3PO_5$ + $Fe_2O_3PO_5$.	Prozente $Al_2O_3PO_5$.	Prozente Al_2O_3.
1.	4,4030	0,2220	50,49	16,35	6,87
2.	4,2846	0,2396	55,92	25,63	10,78
3.	5,1897	0,2492	46,80	19,43	8,17
4.	5,0010	0,1933	38,652	13,549	5,99

Das Filtrat wurde eingedampft, mit Essigsäure schwach sauer gemacht und mit oxalsaurem Ammon gefällt. Der Niederschlag von oxalsaurem Kalk wird abfiltriert, mit Wasser auf Cl-Reaktion ausgewaschen, getrocknet und vorsichtig geglüht, dann mit kohlensaurem Ammon befeuchtet, geglüht und gewogen [1]).

Das Filtrat vom Kalkniederschlage wurde eingedampft, die Ammonsalze durch Glühen verjagt und der Rückstand

[1]) **Kalk-Bestimmung.**

Probe.	Gewogene Substanz.	Gewogener $CaCo_3$ aus 50 ccm.	Prozente CaO.
1.	4,4030	0,2234	28,413
2.	4,2846	0,2878	37,613
3.	5,1897	0,2241	24,182
4.	5,0010	0,2951	33,044

mit heissem Wasser aufgenommen, durch ein kleines Filter filtriert, dasselbe gut ausgewaschen und das abermals eingedampfte Filtrat in der Kälte mit phosphorsaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wird mit ammonhaltigem Wasser ausgewaschen, geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

Magnesia-Bestimmung.

Probe.	Substanz.	Gewogene $Mg_2P_2O_7$ aus 50 ccm.	Prozente.
1.	4,4030	0,0295	2,414
2.	4,2846	0,0308	2,590
3.	5,1897	—	—
4.	5,0010	0,0362	2,608

Die Phosphorsäure-Bestimmung war bereits oben näher besprochen.

Um in der Gesammtanalyse weiter gehen zu können, muss man bis zu diesem Punkte gelangt sein, da besonders bei der Manganbestimmung das Verhältnis von Phosphorsäure und Eisen berücksichtigt werden muss. Wir kommen nun zu den Einzelbestimmungen.

Um Zink und Mangan zu bestimmen, schloss ich 3 g der Substanz mit Salzsäure auf, fällte Gruppe VI und V (Antimon, Arsen, Kupfer) aus, dampfte das Filtrat ein und fügte dann soviel Eisenchloridlösung von bekanntem Fe-Gehalt hinzu, dass alle P_2O_5 an Eisen beim Ausfällen mit Ammon gebunden sein musste, was nach dem Verhältnis des Eisens und der P_2O_5 vorher berechnet wurde. Darauf fällte ich in der Kälte mit Ammon, filtrierte den Niederschlag ab, löste ihn in HCl auf und fällte ihn basisch mit Ammon und kohlensaurem Ammon. Der Niederschlag wird einige Male mit chlorammonium-haltigem Wasser aus-

gewaschen und ein Teil desselben durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auf Mangan geprüft. Zeigen sich noch Spuren von Mangan, so muss die basische Fällung wiederholt werden. Das Filtrat versetzt man mit Essigsäure, leitet H_2S ein, wodurch Schwefelzink niederfällt, welches als solches gewogen wird.

Zink-Bestimmung.

Probe.	Gewogene Substanz.	Gewogenes ZnS.	Prozente ZnO.
1.	3,9010	0,0011	0,028
2.	2,7451	0,0018	0,065
3.	—	—	—
4.	—	—	—

Im Filtrat hiervon verjagt man die Essigsäure, macht alkalisch und fällt das Mangan mit Schwefelammonium und wägt als Schwefelmangan [1]). Um die Schwefelsäure zu bestimmen, wurden ca. 2 g mit Salpetersäure aufgeschlossen, die Kieselsäure abgeschieden und im Filtrat die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt, gut ausgewaschen, mit HCl und H_2O gereinigt und gewogen.

[1]) **Mangan-Bestimmung.**

Probe.	Gewogene Substanz.	Gewogenes MnS.	Prozente MnO.
1.	3,9010	0,2147	4,490
2.	2,7451	0,1286	3,824
3.	3,0064	0,1121	3,043
4.	3,1612	0,1436	3,707

Schwefelsäure-Bestimmung.

Probe.	Gewogene Substanz.	Gewogenes $PaSO_4$.	Prozente SO_3.
1.	4,1714	0,0401	0,329
2.	3,5331	0,0530	0,515
3.	—	—	—
4.	4,1102	0,1272	1,062

Die Schwefelbestimmung machte ich nach der Methode von Dr. R. Fresenius und Johnston[1]), indem ich 5 g Substanz mit HCl im Wasserstoffstrome aufschloss und den gebildeten H_2S in Bromsalzsäure auffing.

Schwefel-Bestimmung.

Probe.	Gewogene Substanz.	Differenz zwischen Gesammt-SO_3 und gebundenem SO_3 in %.	Prozente S.
1.	4,1714	0,310	0,043
2.	3,5331	0,515	0,206
3.	—	—	—
4.	4,1102	1,036	0,142

Die Bromsalzsäurelösung verdampft man auf dem Wasserbade, bis fast alle HCl entwichen ist und fällt dann mit $BaCl_2$ wie vorher.

Die Kohlenstoffbestimmung geschah auf nassem Wege nach Ullgren. Man wiegt 5 g ab, setzt in einem Erlenmayer'schen Kölbchen soviel Chromsäure zu, dass alle Kohle zu Kohlensäure und sämmtlicher Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert ist, fügt dann H_2SO4 (2 Teile konzentriert auf 1 Teil H_2O) hinzu und fängt die entweichende Kohlensäure in Natronkalkröhren auf.

---

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie 2, 46.

Diese wurde dann auf Kohlenstoff umgerechnet und ergab folgende Resultate:

Kohlenstoff-Bestimmung.

No.	Gewogene Substanz.	Gewogene CO_2.	Prozente C.
1.	3,5122	0,6885	5,345
2.	3,2384	0,3512	2,96
3.	0,5227	0,5116	26,694
4.	0,5530	0,2613	12,887

Die Bestimmung der Alkalien[1]) wurde durch Aufschluss mit Flusssäure und Schwefelsäure gemacht. Nachdem in einer Platinschale auf dem Wasserbade sämmtliche Kieselsäure verflüchtigt war, wurde nach Verflüchtigung des Überschusses von Schwefelsäure H_2S eingeleitet, um Gruppe V und VI herauszufällen. Darauf nach Zusatz von Eisenchlorid durch Kalkmilch Gruppe IV ausgefällt. Ein etwa in Lösung gegangener Teil von Kobalt[2])

---

[1]) **Bestimmung der Alkalien.**

Probe.	Gewogene Substanz.	Gewogenes NaCl.	Prozente NaO.
1.	3,8922	0,0052	0,072
2.	3,9816	0,0091	0,12
3.	—	Spur	—
4.	—	Spur	—

[2]) **Kobalt-Bestimmung.**

Probe.	Gewogene Substanz.	Gewogenes Co.	Prozente CoO.
1.	3,9010	0,0052	0,17
2.	2,7451	0,0071	0,33
3.	—	—	—
4.		—	—

und Nickel (welches in meinen Proben sich nicht nachweisen liess), sowie nicht vollständig ausgefälltes Eisen müssen mit Ammoniak nachträglich nochmals gefällt werden. Darauf wird Kalk, Schwefelsäure und überschüssiger Baryt ausgefällt und das Filtrat in einer Platinschale eingedampft. Nach Verdampfen des Filtrats und Verjagen der Ammonsalze werden die Alkalien in gewöhnlicher Weise behandelt.

Die Schlacken enthalten sehr geringe Mengen von Alkalien, so dass man von einer Trennung von Kali und Natron fast stets absehen kann und dürften die Alkalien nur durch äussere Einflüsse in dieselben hineingekommen sein, da die grosse Hitze bei dem Prozess selbst sämmtliche Alkalien verflüchtigt.

Die Zusammenstellung der einzelnen Resultate zeigt uns folgende Zusammensetzung der Schlacken, wobei von einer Bindung von Basen an Säuren zu Salzen ganz und gar abgesehen wurde, da das Binden der Säuren an Basen eine ganz willkürliche Operation wäre und wir nicht mit genügender Sicherheit beweisen können, ob sämmtlicher Phosphor an Kalk oder ob er teilweise an Eisen gebunden ist [1]).

Bei dem Vergleich meiner gemachten Analysen mit denen von Hasenclever fand ich besonders bemerkenswert, dass der Kalkgehalt der mir zugesandten Proben ein bei weitem niedriger war, als der von Hasenclever gefundene, und muss ich nochmals darauf aufmerksam machen, dass sowohl die zu entnehmenden Proben von den Eisenwerken am zweckmässigsten selbst an Ort und Stelle, als auch die Probenahme bei den Analysen speziell bei Vergleichs-Analysen genau in derselben Form gemacht werden müssen, um auch nur annähernd übereinstimmende Resultate zu erhalten.

---

[1]) Auf folgender Seite.

Zusammenstellung der

Probe-No.	H_2O.	SiO_2.	Sb.	CuO.	Fe_2O_3.	Al_2O_3.	MnO.	Co.
1.	1,084	5,930	0,063	—	18,085	6,870	4,490	0,17
2.	0,661	4,250	0,151	—	22,929	10,78	3,824	0,33
3.	0,602	2,096	—	—	14,500	8,17	3,043	—
4.	0,03	6,299	—	0,095	13,300	5,695	3,707	—

Anwendung der Schlacke zur Düngung.

Wenn die Schlacke aus dem Konverter herausfliesst, bildet sie nach dem Erkalten eine kompakte amorphe Masse, die ein förmlich gesteinartiges Gepräge besitzt. Selbst mit den Vorrichtungen, die heute die Düngerfabriken besitzen, um Phosphorite zu zerkleinern, wäre es schwer, dasselbe bei den Schlacken zu bewirken. Die festen Eisenteile verhindern dieses besonders. Die Natur hilft uns in diesem Falle vortrefflich; wie schon oben erwähnt wurde, zerfällt die Schlacke an der Luft, indem sich der Kalk löscht und die Massen auseinander treibt.

Auch künstlich versuchte man die Schlacken von vorneherein zu zerteilen, indem man die heisse Masse in heisses Wasser leitete; doch wurden durch beigemengte heisse Eisenteile Explosionen verursacht, die dieses Verfahren unbrauchbar machten. Eine weitgehende Zersetzung der Schlacke lässt sich dadurch erzielen, dass man die Schlacke in Schlackenwolle überführt [1]).

Man zerteilt zu diesem Zwecke die heissflüssige Schlacke durch Dampfstrahlen; hierbei können sich die chemisch unvollständig vereinigten Verbindungen wieder je nach ihrer

[1]) Chem. Zeit. 1877, pag. 223.

gefundenen Resultate.

ZnO.	CaO.	MgO.	SO_3.	S.	NaO.	C.	P_2O_5.
0,028	28,413	2,414	0,019	0,043	0,072	5,345	27,340
0,065	37,613	2,590	—	0,206	0,120	2,960	12,730
—	24,182	—	—	—	—	26,694	20,440
—	33,044	2,608	1,062	0,142	—	12,887	18,330

Leicht- oder Strengflüssigkeit absondern und man erhält ein Gemenge von ziemlich gleichmässigen Fasern und Schlackenkörnern von charakteristischer Grössenabstufung. Ist nun die Schlacke auf diese oder jene Art zerteilt worden, so kommt sie auf Mühlen mit Kollergängen [1]), ähnlich wie sie die Knochenmühlen besitzen, oder auf sogenannte Walzmühlen [2]), werden dort gepulvert und kommen als gemahlene Thomasschlacken in den Handel. Die Korngrösse ist verschieden, doch ist sie durchschnittlich 0,2—0,4 mm [3]).

Um den Düngungswert der Thomasschlacken zu erhöhen sind nun viele Vorschläge gemacht und in Anwendung gebracht worden. Sie beziehen sich teils darauf, die Phosphorsäure der Schlacke in eine besser lösliche Form überzuführen, teils die Phosphorsäure in ein feiner zerteiltes Material hineinzubringen, teils die rohe Schlacke an Phosphorsäure zu bereichern.

Sämmtliche Patente anzuführen wäre zuviel, und muss ich auf Dr. Fleischer's Broschüre über die Entphosphorung des Eisens verweisen, die wichtigsten jedoch sollen auch an dieser Stelle Erwähnung finden.

---

[1]) Siehe nähere Konstruktion Fleischer's Broschüre, pag. 9.

[2]) H. & E. Albert in Biebrich am Rhein haben dieselben aufgestellt.

[3]) Näheres darüber Fleischer's Broschüre, pag. 10.

I. Methoden, die darauf ausgehen, die Phosphorsäure in wasserlösliche Form überzuführen.

Man hatte zunächst im Sinne, ein Superphosphat durch Aufschliessen der Schlacke mit Schwefelsäure herzustellen, doch wurde durch den grossen Eisengehalt die Phosphorsäure durch Zurückgehen wieder unlöslich. Ch. Thomas und Thom. Twynam arbeiteten infolge dessen auf Entfernung des Eisens hin und erhielten 1883 ein englisches Patent [1]), nach welchem folgendermassen verfahren werden sollte:

Gepulverte Schlacke wird in Salzsäure gelöst und nachdem alles Eisenoxydul in Oxyd durch Oxydationsmittel übergeführt ist, wird aus dieser Lösung das Eisen als phosphorsaures Eisenoxyd durch Kalkmilch ausgefällt, gut ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wird es mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt und die Lösung nach dem Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure zur Herstellung von Doppelsuperphosphat benutzt.

Ch. Thomas [2]) wollte das auf die vorhin beschriebene Art entstandene Eisenphosphat mit schwefelsaurem Natron und Kohle in der Glühhitze behandeln, um den Schwefel zu verbrennen und Eisenoxyd + phosphorsaures Natron zu erhalten.

Drewermann [3]) erhielt ein Patent auf Erzeugung von Alkali-Phosphat. Desgleichen W. J. Williams [4]) auf Herstellung von Alkali-Phosphat und Aluminium-Phosphat.

---

[1]) Berichte der Chem. Gesellschaft, Jahrg. 1883, pag. 147.

[2]) Engl. Pat. 3196, 9. Aug. 1879. Berichte der Chem. Gesellschaft, Jahrg. 1880, pag. 1489. Ein gleiches Verfahren von ihm Berichte der Chem. Gesellschaft, Jahrg. 1885, No. 7, pag. 240.

[3]) D. R. P. 16,165, 13. Juli 1880.

[4]) Engl. Pat. 993, 8. März 1880. Berichte der Chem. Gesellschaft, Jahrg. 1881, pag. 696.

Ein deutsches Reichspatent erhielt ferner George Rocoeur[1]) auf folgendes Verfahren. Die phosphorsauren Salze der Schlacke werden in einem Schachtofen durch Schmelzen mit Kohle zu Phosphormetallen reduziert. Die geschmolzene Masse lässt man in dünnem Strahl in Wasser fliessen, um sie zu granulieren und behandelt sie dann mit heisser Säure. Die sich hierbei entwickelnden Phosphorwasserstoffdämpfe werden aufgefangen und zu Phosphorsäure verbrannt. Aus der sauren Lösung wird die Phosphorsäure durch Zusatz von Kalk oder zerkleinerten Schlacken als Eisenphosphat gefällt und letzteres durch Kalcinieren mit schwefelsaurem Kali in Kaliumphosphat und Eisenoxyd übergeführt.

II. Methoden, welche darauf beruhen, Dikalciumphosphat, sogen. Präzipitat, herzustellen.

Da durch grosse Verteilung und hohen Feinheitsgrad des Düngemittels eine grössere Mehrwirkung der angewandten Phosphorsäure in der Landwirtschaft unverkennbar war, so bemühte man sich, auch die Thomasschlacke zu Präzipitaten umzuarbeiten.

G. Hoyermann in Nienburg stellte es zuerst dar und gelangte dasselbe als Nienburger Präzipitat in den Handel. Es enthält durchschnittlich 16—17% P_2O_5, die aber bei hohem Eisengehalt (29—30%) wahrscheinlich alle an Eisen gebunden ist. Die Menge Eisen dürfte jedoch nicht schädlich sein, da Eisen[2]) und Aluminium-Phosphate sich in Gegenwart von Wasser und Kalciumkarbonat mit diesen unter

---

[1]) D. R. P. 21,240, 28. Januar 1882. Berichte der Chem. Gesellschaft, Jahrg. 1882, pag. 1814.

[2]) F. Fittica 1880, pag. 1325 und Koititscheff, Versuche Jahresberichte 1880, 2402.

Entbindung von Kohlensäure und Bildung von Kalciumphosphat umsetzen. Es soll sogar schon durch das Wasser allein aus Eisen-Phosphaten und auch Aluminium-Phosphaten freie Phosphorsäure abgeschieden werden. Da man später den Kalk als für Pflanzen zuträglich hielt, so suchte man präzipitierte Kalke darzustellen.

Professor C. Scheibler erhielt am 30. November 1882 [1]) ein Patent auf Fabrikation von präzipitiertem phosphorsaurem Kalk aus Thomasschlacken. Die Fabrikation ist folgende.

Die Schlacke wird bei Luftzutritt geglüht, um Eisen und Mangan möglichst als F_2O_3 und Mn_2O_3 zu erhalten und darauf gepulvert, doch nicht so fein, als Schlackenpulver, welches direkt zur Düngung verwandt wird, sein muss. In hölzernen Rührbottichen, welche mit HCl von 3° Bé. beschickt sind, erfolgt die Auflösung der Schlacke und ist nach kurzer Zeit alle P_2O_5 in Lösung. Rückstand und Lösung gehen zusammen in grossen hölzernen Absitzkästen, von welchen die klare Lösung portionsweise abgezogen und mit Kalkmilch in der Weise versetzt wird, dass alle P_2O_5 als Biphosphat ausfällt. Niederschlag und Lauge werden durch eine Spezialpumpe zusammen sofort in die Filterpressen gedrückt und nach dem Auspressen der Lauge werden die gebildeten Kuchen in der Presse auch sofort mit H_2O ausgewaschen bis die Waschwässer nur noch geringe Cl-Reaktionen geben. Die ausgewaschenen Kuchen werden in einer Trockenkammer, die regulierbare Luftheizung besitzt, gebracht und dann in einer Temperatur, welche man durch aussen angebrachte Thermometer beobachten kann und die nicht über 90° C. steigen darf, getrocknet.

Die getrockneten Kuchen zerfallen meistenteils schon von selbst, etwa bleibende Stückchen zerfallen leicht in einem Desintegrator, durch welchen die Masse geht.

Der aus den Absitzkästen von Zeit zu Zeit heraus-

[1]) Patentschrift No. 24,130, 1. Okt. 1883.

genommene Rückstand geht als stark manganhaltiges Eisenerz an die Eisenhütten zurück. Das Düngemittel ist ein feines gelblich-weisses Pulver mit 31—34 % P_2O_5-Gehalt.

L. Blum hatte die Absicht, die Schlacke anstatt der Kokes bei der Sodafabrikation zu verwenden. Die durch die aufsteigende Salzsäure gelösten Schlackenteile werden dann zur Abstumpfung der Säure mit Kalksteinen und mit gebranntem Kalk zur Ausfällung von Eisen-, Kalk- und Magnesia-Phosphat versetzt. Man erzielte hierdurch ein an Phosphorsäure reiches Präzipitat. Das Verfahren konnte aber keinen dauernden Eingang finden, weil die Sodafabrikation von Leblanc verfiel und dem Ammoniumkarbonat-Prozess Platz machen musste, wodurch die Salzsäure im Preise stieg und das Verfahren zu sehr verteuerte. Gawalowsky[1]) giebt folgende Methoden an. Die Schlacke wird in einem beliebig konstruierten Schachtofen, oder in provisorisch angelegtem Schachtbau nach Art der periodischen Kalköfen gebrannt, noch möglichst heiss mit Wasser abgeschreckt, dann nach erfolgter Ablöschung gepocht, gemahlen und geschlämmt, das Produkt entspricht an Düngewert dem Präzipitat, d. h. dem gefällten Kalkphosphat.

Nach G. Leuchs[2]) in Nürnberg werden bei seinem Verfahren zur Darstellung von reinem Kalciumphosphat aus kalkhaltigen Phosphaten, oder Thomasschlacken, die gemahlenen und von etwa vorhandenen Metallen durch Absieben oder Schlämmen befreiten Schlacken mit in der 5—15 fachen Menge lauwarmen Wasser gelösten Alkalikarbonat verrieben, worauf die Lauge von dem Rückstande durch Filterpressen mit Auswaschen getrennt wird.

Die Lauge wird zum Kochen erhitzt und hierauf unter Umrühren auf einmal mit soviel Kalkbrei versetzt, dass 9 Teile Kalk auf 7 Teile P_2O_5 kommen.

---

[1]) Chem. techn. Zentral-Anzeiger 1885, No. 51.

[2]) D. R.-P. kl. 16, No. 32,898, 22. Januar 1885. Polyt. Journal B. 258, Heft 8.

Das ausgefallene Kalciumphosphat wird von der Lauge getrennt, ausgewaschen und getrocknet. Die vereinigten Laugen werden durch Abdämpfen vom Waschwasser befreit, hierauf mit Kohlensäure gesättigt und von neuem verwendet.

Zur Bindung aller in den Schlacken enthaltenen Säuren an Kalk unter gleichzeitiger Abscheidung der durch Kalk ersetzten Metalloxyde mischt H. Schüchtermann[1]) die zweckmässig fein zerkleinerte Schlacke, die vorher nahezu ganz von metallischem Eisen befreit ist, mit 1—20 % Chlorkalcium in Lösung. Die Masse wird getrocknet und dann in geeigneten Öfen bei steter Anwesenheit von überhitztem Wasserdampf geglüht.

Fast die meisten der vorhin angegebenen Methoden zur Verarbeitung der Schlacke sind wenig oder gar nicht zur Geltung gekommen. Eingang in den Handel fanden allein das Nienburger und das Scheibler'sche Präzipitat.

Einen Übergang zur Düngung mit roher Thomasschlacke finden wir in der Methode, die von Professor C. Scheibler[2]) angewendet wird, um die Schlacke selbst an Phosphorsäure zu bereichern. Es geschieht dieses durch das sogenannte Ansaigern. Zu diesem Zwecke wird die flüssige Schlacke in ein mit schlechten Wärmeleitern umkleidetes Gefäss gebracht und letzteres in einem warmen, vor Luftzug geschützten Raum stehen gelassen. Hierbei fällt das schwerere Eisen schnell zu Boden und wird zuerst fest, während die überstehende Flüssigkeit von Eisen frei bleibt und den grössten Teil der Phosphorsäure in sich birgt.

Während die zuerst erstarrende Schicht 7,8 %[3]) P_2O_5 mit 33,7 % Eisen enthält, besteht die schwerer erkaltende aus ca. 35 % Phosphorsäure und 57 % Kalk.

---

[1]) D. R.-P. 30,891, 8. April 1884.

[2]) Patent-Anmeldung kl. 3248 Cc. 16.

[3]) Analyse der Moor-Versuchsstation zu Bremen (siehe Fleischer's Broschüre: „Die Entphosphorung des Eisens“, pag. 11).

Die Düngung mit Thomasschlacke.

In wie verschiedener Form auch künstliche Düngemittel vom Landwirte angewendet werden mögen und wie sehr die Wirkung derselben sowohl vom Kulturzustande des Bodens und den Witterungsverhältnissen abhängig sein mögen, so dürfen bei Wahl der Düngemittel für bestimmte Bodenarten die Grundprinzipien der Pflanzenphysiologie und die Eigenschaften des Bodens nicht ausser Acht gelassen werden.

Jeder Boden besitzt zwei Naturkräfte. Erstens die „wasserhaltende Kraft“ und zweitens die „Absorptionsfähigkeit“. Das Wasser wird im Boden, so lange derselbe nicht damit gesättigt ist, durch kapillare Kräfte so festgehalten, dass es weder abfliesst, noch durch Druck daraus entfernt werden kann. Diese Kraft ist am grössten bei Lehmboden, am geringsten bei Sandboden. Die Absorptionsfähigkeit besteht darin, dass der Boden imstande ist, gelöste Stoffe ganz oder zum Teil zurückzuhalten.

Filtriert man z. B. organische Stoffe, so Mistjauche oder Lösungen von Ammoniak, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, durch einen Boden, so fliesst mehr oder minder reines Wasser ab, während die Alkalien und alkalischen Erden zurückgehalten werden. Es muss sich also das gewählte Düngemittel stets nach diesen beiden Faktoren richten und können wir folgenden Satz als Norm aufstellen:

„Je geringer die wasserhaltende Kraft und je grösser die Absorptionsfähigkeit des Bodens ist, desto mehr können leicht lösliche Düngemittel zur Verwendung kommen. Je grösser die wasserhaltende Kraft und je geringer das Absorptionsvermögen, desto mehr müssen schwerlösliche Düngemittel angewandt werden.

Die Pflanzenwurzel besitzt eine auflösende Kraft, sie vermag ungelöste, mineralische Bestandteile des Bodens aufzunehmen und zwar deshalb, weil freie Säure aus den Pflanzenwurzeln ausgeschieden wird. Dies ist erstens die infolge der Atmung ausgeschiedene Kohlensäure, zweitens eine nicht flüchtige organische Säure [1]). Da nun die feinen Härchen sich herumlagern um die einzelnen Teilchen des Bodens und somit auch um die Teilchen eines im Boden vorhandenen Düngemittels und jede Substanz in fein zerteiltem Zustande mehr angegriffen wird von Wasser und Säure, wie im gröberen Zustande, so ist die Feinheit und Verteilung des Düngemittels eine grosse Hauptsache.

Nebenstehende Tabelle (pag. 31) zeigt uns deutlich den Unterschied der P_2O_5-Aufnahme bei Düngung mit staubfeinem und knollenförmigem Phosphat.

Wir ersehen also aus nebenstehender Tabelle, dass bei Zusatz von staubfeinem Phosphat die P_2O_5 in bedeutend höherem Masse aufgelöst worden ist, als bei Zusatz von knollenförmigem Phosphat.

Da die Thomasschlacke, wie aus den vorn angeführten, von mir ausgeführten Versuchen ersichtlich ist, einen bedeutend höheren Löslichkeitsgrad in feinem Zustande zeigt, so muss auf die Feinheit derselben bei Verwendung als Düngemittel hauptsächlich gesehen werden. H. Hoyermann-Hoheneggelsen hebt dieses in seinem am 2. November zu Berlin gehaltenen Vortrage besonders hervor, und erwähnt zugleich einen Ausspruch von Prof. Henneberg-Göttingen, welcher sagt: „Ich kann nicht umhin die Meinung auszusprechen, dass auf die Verarbeitung der Schlacke zu Präzipitat weniger Gewicht gelegt werden sollte, als auf die Herstellung von rohem Phosphatmehle in staubfeinem Zustande. Die Zusammensetzung der Schlacke, wobei insbesondere ihr hoher Kalkgehalt in Betracht kommt, ist

---

[1]) Dr. A. B. Frank: Grundzüge der Pflanzenphysiologie.

Versuche von P. Wagner,

landwirtschaftl. Jahrbücher von H. Thiel 1883, pag. 679.

No.	Düngung pro Hektar gerechnete P_2O_5 in kg.	Lufttrockene Erntemasse.					
		Phosphorsäure in Form von staubfeinem Phosphat gegeben.		Phosphorsäure in knollenförmigem Phosphat gegeben.		Setzt man bei ungedüngt erhaltener Ernte = 100, so würde erhalten	
		Einzeln-Versuch.	Durchschnitt.	Einzeln-Versuch.	Durchschnitt.	P_2O_5 in staubfeinem Phosphat.	P_2O_5 in knollenförmigem Phosphat.
1.	—	30,0 31,4 28,4 30,4	30,15	—	30,15	100	100
2.	25	34,0 38,2	36,1	32,4 30,0	31,2	120	103
3.	50	38,2 40,0	39,1	33,6 33,6	33,6	130	111
4.	75	43,6 43,6	43,6	36,2 42,4	39,3	144	133
5.	100	45,2 44,6	44,9	42,8 38,6	40,7	149	135
6.	125	50,6 46,2	48,4	42,0 45,6	43,8	161	145
7.	150	50,8 51,4	51,1	42,6 43,2	42,9	169	142

nämlich derart, dass unter dem Einflusse der Atmosphärilien Umsetzungen darin vorgehen, welche schliesslich zu einem Zerfall in allerkleinste, in molekulare Partikelchen führen und zwar, was auch die darin enthaltenen Phosphorsäure-Verbindungen betrifft. Mehr als die Überführung der Phosphorsäure-Verbindungen in den Zustand molekularer Massen kann man auch bei dem Prozesse, der das Präzipitat liefert, nicht erreichen".

Die Resultate der Düngungs-Versuche mit Thomasschlacke und den hieraus dargestellten Präzipitaten sind zwar noch lange nicht abgeschlossen und genügend festgestellt, trotzdem dürfte es von Interesse sein, einige derselben mitzuteilen:

Im kleinen Massstabe beschäftigt sich augenblicklich Prof. Wagner in Darmstadt am meisten mit theoretischen und praktischen Versuchen über die Wirkung der Thomasschlacke und hatte schon im Jahre 1884 bereits 156[1]) Einzelversuche ausgeführt. Er setzte dieselben auch im letzten Jahre fort und zwar auf Sand-, Kalk- und Lehmboden.

Er machte 26[2]) Versuche und gab zu 10 derselben eine steigende Düngung von löslicher Phosphorsäure in Form eines Knochenmehl-Superphosphats und zwar eine Düngung von 40, 55, 70, 85 und 100 kg P_2O_5 auf 1 Hektar. Zu den 10 zweiten Parzellen setzte er eine in demselben Verhältnisse steigende Düngung von gemahlener Thomasschlacke und die 6 letzten Versuchsreihen blieben ungedüngt. Bei der Aufzeichnung der Resultate setzte er den Düngewert der wasserlöslichen $P_2O_5 = 100$ und stellte sich der Düngewert der Gesammt-Phosphorsäure in der Thomasschlacke:

bei	Gerste	auf	Sandboden . . .	22,0 %
»	»	»	Kalkboden . . .	18,0 »
»	Hafer	»	Lehmboden . . .	18,0 »
»	Gerste	»	» . . .	20,0 »
			Im Mittel . .	19,0 %

Wie wir sehen, sind die Verhältniszahlen nicht gerade überaus günstig der wasserlöslichen P_2O_5 gegenüber. Es zeigte sich sehr bald durch Laboratoriums-Versuche, dass allein die geringe Feinheit die Ursache vom schlechten Erfolge war. Während im Jahre 1884 nur 51% 0,2 mm

[1]) Landwirtschaftl. Jahrbücher 1880—1884.
[2]) Chem. Industrie, Jahrg. 1885, No. 12.

Mehl in der zur Düngung verwendeten Schlacke sich befand, wurde im Jahre 1885 eine Schlacke von 98 % 0,2 mm Mehl zur Düngung verwendet, ausserdem eine gröbere Sorte von 91,0 % 0,4 mm Mehl, welches kein 0,2 mm Mehl enthielt. Die Versuche wurden auf Torf-, Sand-, Lehm- und Kalkboden ausgeführt und zeichneten sich die mit feiner Schlacke gedüngten Parzellen besonders aus. Setzt man den Düngewert der wasserlöslichen $P_2O_5 = 100$, so stellt sich der Düngewert der Schlackenphosphorsäure im

0,2 mm Mehl auf . . . 45 %
0,4 » » » . . . 15 »

Herr Graf Curt (nach Hoyermann's Vortrag im Verein für chemische Industrie) zu Lippe im Martinswalde in Schlesien übernahm einen bis dahin verpachtet gewesenen und sehr heruntergekommenen Acker in Kultur und stellte, um die Bedürfnisse dieses Bodens festzustellen, einen Kultur-Versuch an und erhielt folgende Resultate:

½ Morgen	gab ungedüngt	132 Körner,
	1 Ztr. Kainit ½ » Chilisalpeter	152 Körner.
½ Morgen	1 Ztr. Superphosphat 1 » Kainit ½ » Chilisalpeter	195 Körner.
½ Morgen	1 Ztr. Präzipitat 1 » Kainit ½ » Chilisalpeter	240 Körner.
½ Morgen	1 Ztr. Phosphatmehl 1 » Kainit ½ » Chilisalpeter	245 Körner.

Die Nachfrucht war Kartoffeln mit Stallmist. Es zeichneten sich die Parzellen, welche im Jahre vorher Phosphat erhalten hatten, deutlich aus. Herr Rittmeister

Schaumann[1]), welcher die der Provinz.-Heil- und Pflege-Anstalt in Hildesheim zugehörige Kolonie „Einum" leitet, berichtet über einen Versuch, der in diesem Jahre auf dem dortigen schweren Boden, der dem besten Boden in Deutschland zuzuzählen ist, das Folgende:

15 Parzellen à 10 Ar wurden am 30. und 31. März mit Hafer bestellt, worauf je 3 Parzellen in verschiedener Lage gleichmässig gedüngt wurden.

I.

Die drei ungedüngten Parzellen gaben:

478,544,548 Pfd. Ertrag, zusammen 1570 Pfd. Hafer.

II.

Drei Parzellen gedüngt mit 30,4 Pfd. Chilisalpeter gaben

520,608,507 Pfd. Ertrag, zusammen 1635 Pfd. Hafer.

III.

Drei Parzellen gedüngt mit 30,4 Pfd. Chilisalpeter und 52,2 Pfd. Superphosphat gaben

587,570,541 Pfd. Ertrag, zusammen 1698 Pfd. Hafer.

IV.

Drei Parzellen gedüngt mit 30,4 Pfd. Chilisalpeter und 54,4 Pfd. Nienburger Präzipitat gaben

564,562,560 Pfd. Ertrag, zusammen 1686 Pfd. Hafer.

V.

Drei Parzellen gedüngt mit 30,4 Pfd. Chilisalpeter und 52,5 Pfd. feines Phosphatmehl gaben

564,574,620 Pfd. Ertrag, zusammen 1758 Pfd. Hafer.

Obgleich dieser Boden einen vorzüglichen Ertrag lieferte, so liess auch hier gemahlene Thomasschlacke gegen Superphosphat und Präzipitat eine bedeutende Überlegenheit erkennen.

---

[1]) Nach Hoyermann's Vortr. i. Verein f. chem. Ind., 2. Nov. 1885.

Freiherr v. Massenbach[1]) auf Rittergut Salleschen bei Ortelsburg in Ost-Preussen machte vergleichende Düngungs-Versuche auf Moorboden und erzielte recht gute Resultate. Die Frucht, welche er anwandte, war Hafer.

Düngung pro Hektar.	Körner pro Hektar.	Stroh in kg.	Die Ernte bei ausschliesslicher Kainit-Düngung = 100.	
			Körner.	Stroh.
600 kg Kainit	1490	4280	—	—
600 » »	1315	3585	—	—
Im Mittel bei Kainit-Düngung .	1403	3933	100	100
600 kg Kainit + 200 kg präzipitiertes Kalkphosphat (60 kg P_2O_5).	1455	4335	104	110
600 kg Kainit + 100 kg Präzipitat + 200 kg gemahlene Thomasschlacke (80 kg P_2O_5)	1667	3325	119	85
600 kg Kainit + 500 kg gemahlene Thomasschlacke (100 kg P_2O_5)	2125	4995	152	122

Wir ersehen, dass die Wirkung der rohen Thomasschlacke den anderen Düngemitteln gegenüber eine bedeutend grössere war. Herr v. Massenbach verwendete später jährlich 200 Ztr. Thomasschlacke sowohl zu Hafer wie zu Roggen und als Wiesendünger. Die Erträge waren, wie er mir schreibt, überraschend günstig.

Er düngt augenblicklich den Hektar mit 8 Ztr. Kainit und 8 Ztr. Thomasschlacke. Er hält es aber für zweckmässig, speziell in Ostpreussen animalischen Dünger zuzugeben. Die bis jetzt gemachten Versuche sind fast alle auf Moorböden gemacht, jedoch hat Dr. Salfeld in der Emsgegend auf Diluvialsand mit einer Düngung von 900 kg Kainit und

[1]) Persönliche Zuschrift.

400 kg Chilisalpeter, welcher 120 kg P_2O_5 in Präzipitat und Thomasschlacke zugesetzt wurden, eine bedeutende Mehrwirkung der Schlacken P_2O_5 bemerkt. Die Frucht war Kartoffeln.

Auch als Wiesendünger ist die Schlacke vielfach verwendet worden und ergab recht befriedigende Resultate.

Herr Scheidemann-Gudenhausen[1]) erntete auf Moor-Rieselwiesen im Februar mit Peiner Phosphatmehl gedüngt und desgleichen mit Kainit je 8 Ztr. im ersten Jahre vom ersten Schnitt 80 Ztr. pro Hektar, der zweite Schnitt war vorzüglich. Im nächsten Jahre erzielte er 200 Ztr. pro Hektar. Auf Veranlassung von Dr. Salfeld wurde eine Niederungsmoorwiese in der Börger Mark in einer Grösse von 12 Ar mit 160 kg Kali in Kainit und 120 kg Phosphorsäure in Präzipitat gedüngt, ebenso eine gleich grosse Fläche mit derselben Menge Kainit und 120 kg Phosphorsäure in gemahlener Thomasschlacke bestreut.

Der erste Schnitt am 6. Juli des laufenden Jahres lieferte folgende Mengen an Gras pro Hektar:

bei Präzipitat	8200 kg
» gemahlener Schlacke .	8667 »

Also wurde ein Mehrertrag bei Thomasschlacke von 467 kg erzielt.

Diese günstige Wirkung der Thomasschlacke dürfte vielleicht auch der Kieselsäure zuzuschreiben sein. Es wird dieses auch von anderer Seite ausgesprochen[2]).

Es bleibt nun noch übrig, die Frage zu erörtern, „wann“ und „wie“ wir die Thomasschlacke im Boden unterzubringen haben. Nur aus einer Mitteilung, nämlich der des Freiherrn von Massenbach-Salleschen, war mir die Art und Weise des Unterbringens ersichtlich. Derselbe eggte die gemahlene

---

[1]) Hannöver'sche land- und forstwirtschaftliche Zeitung, Jahrgang 1884, No. 40.

[2]) Polyt. Journal 258, Heft 7.

Schlacke direkt beim Säen des Getreides ein, desgleichen auf den Wiesen.

Meiner Auffassung nach dürfte eine nach chemischen Prinzipien normierte und eine mehr auf theoretischer Grundlage sich stützende Unterbringung notwendig sein.

Die Schlacke muss bei Winterung und Sommerung stets im Herbste untergebracht werden und zwar so: Nach dem Mähen des Getreides und dem Abweiden wird die Stoppel mit Thomasschlacke bestreut. Hierzu würde sich die von Gebrüder Linz in Berlin konstruierte und neuerdings verbesserte Düngerstreumaschine vorzüglich eignen, weil diese ein gleichmässiges Ausstreuen ermöglicht, und die Maschine selbst von Thomasschlacke, die keine Säure enthält, sehr wenig angegriffen werden dürfte, was bei Superphosphaten sehr der Fall ist. Die ausgestreute Schlacke bleibt nun liegen und wird nach Schluss der Ernte untergepflügt. Bei nicht zu schlechter Witterung können wir einen bestimmten und für jedes Feld gleichen Zeitraum einhalten, der sich auf ca. 4 Wochen belaufen würde. Während dieses Lagerns an der Luft wird die Schlacke vollständig porös. Nach dem Unterpflügen wirkt also die durch Verwesung der zurückgebliebenen Pflanzenreste entstehende Humussäure auf die bereits poröse Schlacke desto mehr ein, löst die Phosphorsäure und macht sie der Wintersaat von vorneherein assimilierbarer. Hierdurch werden die jungen Saaten kräftiger und können leichter überwintern. Da nun auch die Nachwirkung der P_2O_5 in den Schlacken eine bedeutende ist, so wird dieselbe zum Teil nach Verlauf von 6 Monaten (wenn wir nämlich vom Oktober bis März die Auflösung der Schlacke als zum Teil bewirkt annehmen) schon zur Geltung kommen und beim Körneransatz von grosser Bedeutung sein müssen. Streuen wir für Sommerung schon im Herbste vorher die Schlacke aus, so wird die Wirkung eine noch bessere sein, weil sämmtliche P_2O_5 durch Schnee und Regenwasser und die darin enthaltene Salpeter-

säure gelöst ist, und die Pflanzenwurzel ihre Kraft nicht erst dazu herzugeben braucht, um die unauflöslichen Stoffe löslich zu machen, sondern diese bereits gelösten Stoffe mit der ganzen Kraft aufzunehmen vermag.

Ist genügende Arbeitskraft vorhanden, so dürfte es sich empfehlen, den gestürzten Acker nicht allein zu eggen, sondern womöglich noch zu walzen, um eine gleichmässige Aufnahme der Feuchtigkeit zu erzielen, was bei gepflügtem Acker nicht der Fall ist, da sich das Wasser stets nach den tieferen Stellen hinzieht, während die höher gelegenen Teile, die Kämme, leichter austrocknen.

Aus allem bis dahin Mitgeteilten, sowohl aus ihrer Zusammensetzung, die einen, ausser grossen Mengen Kalk, recht bedeutenden Phosphorsäure-Gehalt zeigt, als auch aus den günstigen Resultaten, die uns die Düngungsversuche beweisen, können wir mit Reeht die

„Thomasschlacke“

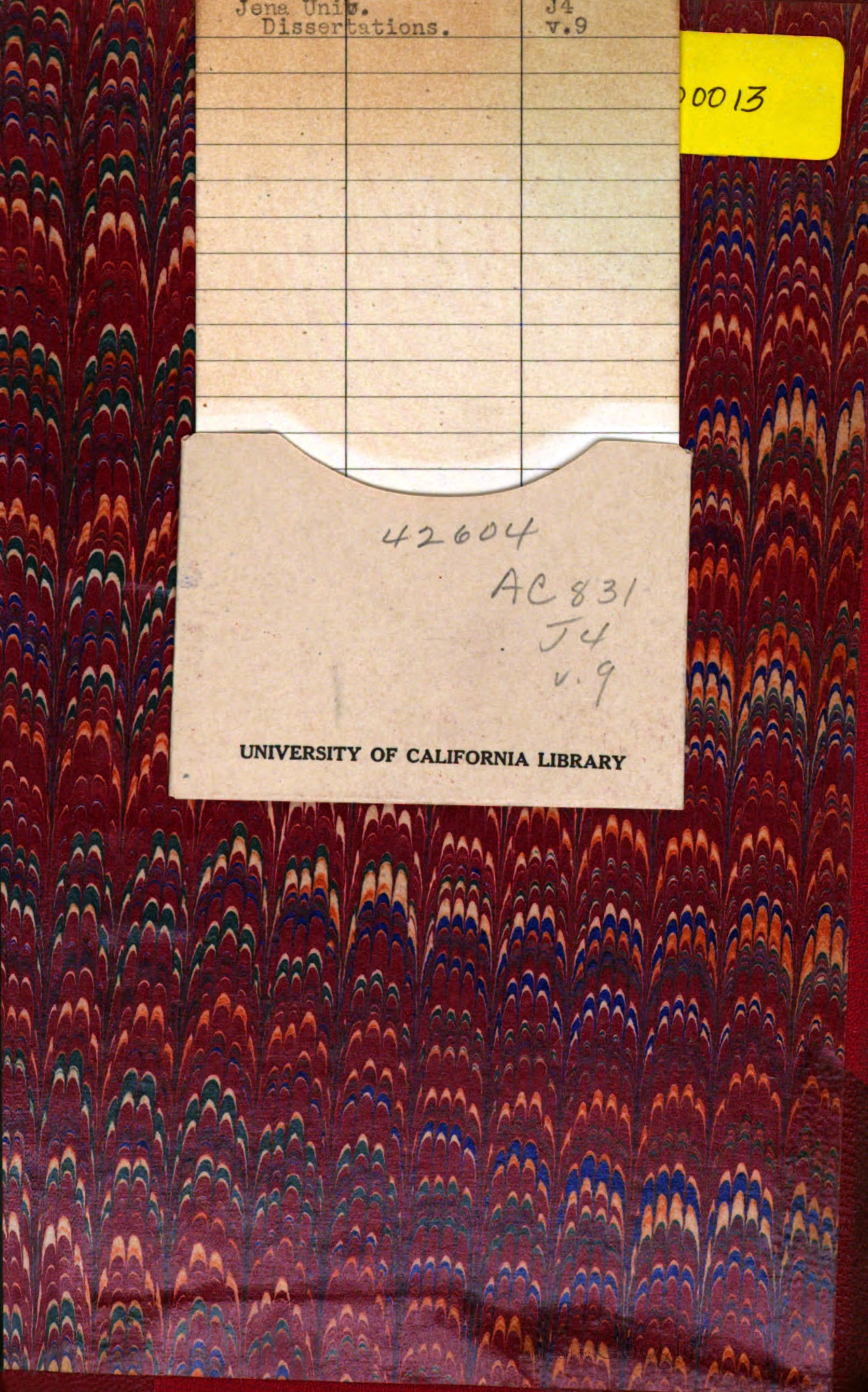
als ein gutes Düngemittel bezeichnen.

Da der billige Preis der Phosphorsäure in den Schlacken 1/3 desjenigen der heutigen P_2O_5 die übrigen zum Teil ausländischen Phosphate bei einer Produktion von 200,000 Tons billiger machen muss, so hoffen wir, dass eine Verallgemeinerung und grössere Verwendung dieses Düngemittels erzielt werden möge zum Segen für die deutsche Landwirtschaft.

Vorstehende Arbeit wurde im *Chemischen Laboratorium zu Wiesbaden* auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Fresenius ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Letzteren für sein reges Interesse, sowie für seine wertvollen Ratschläge, welche er mir im Laufe meiner Arbeit im hohen Masse zu teil werden liess, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.





Jena Univ.
Dissertations.
J4
v.9
00013
42604
AC831
J4
v.9
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

